

Japanese Kokai Patent Application No. Hei 5[1993]-263067

Translated from Japanese by the Ralph McElroy Company, Custom
Division, P.O. Box 4828, Austin, TX 78765 USA

Code: 393-43335

JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT JOURNAL

KOKAI PATENT APPLICATION NO. HEI 5[1993]-263067

Technical Disclosure Section

| | |
|-------------------------------|--|
| Int. Cl. ⁵ : | C 09 K 3/00 C 08 F 220/34 C 09 D 5/32 //A 61 K 7/00 A 61 K 7/00 7/[illegible] |
| Sequence Nos. for Office Use: | 9049-4H 7242-4J 7211-4J 9165-4C 9165-4C [illegible]-4C [illegible]-4C |
| Application No.: | Hei 4[1992]-92243 |
| Application Date: | March 17, 1992 |
| Publication Date: | October 12, 1993 |
| No. of Claims: | 2 (Total of 8 pages) |
| Examination Request: | Not requested |

ULTRAVIOLET ABSORBER

Inventors:

Fumiko Okutani
c/o Keshohin Kenkyusho
Kanebo K.K.
5-3-28 Hisacho
Odawara, Kanagawa

Hiroyuki Nishio
c/o Keshohin Kenkyusho
Kanebo K.K.
5-3-28 Hisacho
Odawara, Kanagawa

Shinich Kuwamura
1-4-2 [illegible]
Umaminaka
Hirotaka, Kitakatsuraki
Kanagawa

Yoshinobu Teguchi
2-3-2 [illegible]
Chiyodaku
Takaishi, Osaka

Applicants:

000000952
Kanebo, Ltd.
5-17-4 Kuroda
Kurodaku, Tokyo

000002886
Dainippon Ink and
Chemicals, Inc.
3-35-58 Sakashita
Sakabashiku, Tokyo

References Cited:

None

[There are no amendments to this patent.]

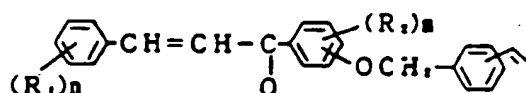
Abstract

Purpose

To provide UV-absorbent monomers effectively absorbing light in the UV-A region and copolymer resin obtained by emulsion polymerization of the UV-absorbent monomer and the vinyl monomer.

Configuration

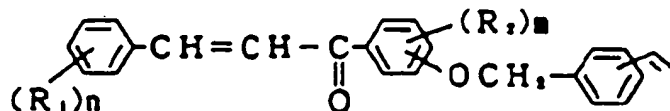
Chalcone derivative, characterized by the general formula,
(Structure 1)



(In the formula, R_1 and R_2 represent a hydroxy group or an alkoxy group of 1-10 carbon atoms; n and m represent integers from 0-3) and copolymer resins characterized by being obtained by emulsion polymerization of one or more of the chalcone derivative monomer or with other vinyl monomers.

Claims

1. Chalcone derivative, characterized by the general formula,
(Structure 1)



(In the formula, R_1 and R_2 represent a hydroxy group or an alkoxy group of 1-10 carbon atoms; n and m represent integers from 0-3).

2. Copolymer resin characterized by being obtained by emulsion polymerization of one or more of the chalcone derivative monomer of Claim 1 or with other vinyl monomers.

Detailed explanation of the invention

[0001]

Industrial application field

The present invention concerns chalcone derivatives and their copolymers, extremely useful as UV absorbers when compounded with coating materials, plastics, synthetic fibers, etc. and also sunburn preventers in cosmetics.

[0002]

Conventional technology and problems to be solved by the invention

UV absorbers are added to coating materials, plastics, synthetic fibers, etc., for prevention of degradation and discoloration of the substrates by UV radiation in the sunlight. Also, in cosmetics, UV absorbers are used for protection of skin from UV radiation having various effects on skin. UV radiation is classified depending on the wavelength range, namely, short-

wavelength UV region (UV-C) of wavelength below 280 nm, medium-wavelength UV region (UV-B) of 280-320 nm, and long-wavelength UV region (UV-A) of wavelength 320-400 nm.

[0003]

Conventional UV absorbers have been used mainly for UV-B causing red spots and water bubbles. It has been known that UV-A promotes the darkening of skin and also causes skin aging with formation of stains and freckles, thus protection of skin from not only UV-B, but also UV-A is desirable.

[0004]

Various UV absorbers and inorganic pigments have been used for prevention of problems caused by UV-A. UV-A absorbers include dibenzoylmethane derivatives, benzotriazole derivatives, benzophenone derivatives, inorganic pigments including titanium oxide, zinc oxide, iron oxide, etc.

[0005]

However, increased content of UV absorbers in the cosmetic base may cause problems in solubility and use feel, and when applied on skin, they may cause irritation directly or in stimulated state achieved by UV absorption.

[0006]

On the other hand, the above inorganic pigments do not undergo denaturation by UV and have very low transdermal absorption, with very low skin irritation. Large particles have weak absorption in the UV region, with excessive hiding, thus when applied on skin, whitening or coloration may occur, making applicability rather limited.

[0007]

To overcome such problems, fine particles of titanium oxide, etc. have been developed and used. However, when compounded in large amounts in cosmetics, the color on the skin may be bluish white with a heavy touch.

[0008]

Here, sealing the low-molecular-weight UV absorbers in copolymers or bonding them to the copolymers have been tried.

[0009]

However, when sealed in copolymers, the UV absorbers may ooze out of the resins. Even in the case of copolymerization, the high molecular weight may result in poor dispersibility and touch. Thus, development of new UV absorbers is desired.

[0010]

Under such circumstances, as a result of an intense study, we have discovered that the compounds defined below are extremely useful as UV absorbers. Thus, the present invention is attained.

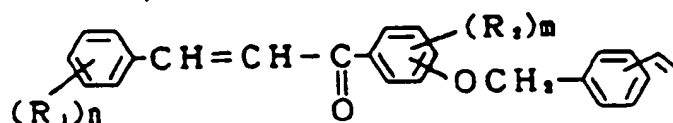
[0011]

Namely, the objects of the present invention are UV-absorbing monomers effectively absorbing the light of UV-A region and also copolymer resins obtained by emulsion polymerization of one or more of such UV-absorbing monomers or such monomers together with other vinyl monomers.

[0012]

Means to solve the problems

Such objectives can be achieved by chalcone derivatives, characterized by the general formula,
(Structure 2)



(In the formula, R_1 and R_2 represent a hydroxy group or an alkoxy group of 1-10 carbon atoms; n and m represent integers from 0-3) and copolymer resin characterized by obtained by emulsion

polymerization of such chalcone derivatives or together with other vinyl monomer.

[0013]

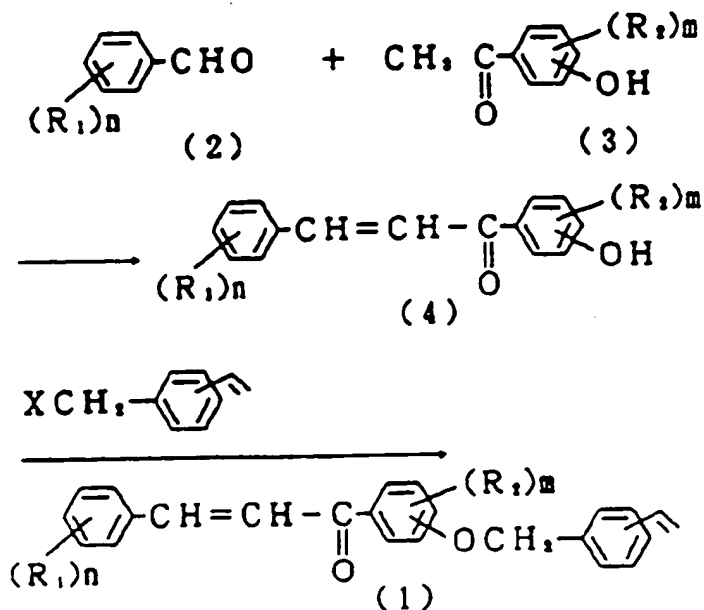
Next, the configuration of the present invention is described in detail. In the chalcone derivatives represented by the Structure 2, the alkoxy group of 1-10 carbon atoms represented by R_1 and R_2 may be, e.g., a methoxy group, an ethoxy group, a n-propoxy group, an isopropoxy group, an n-butoxy group, a t-butoxy group, etc.

[0014]

Such chalcone derivatives represented by the Structure 2 of the present invention can be prepared by the method given below.

[0015]

(Structure 3)



[0016]

First, benzaldehyde derivative (2) (R_1 represents a hydroxy group or an alkoxy group of 1-10 carbon atoms; n represents an integer of 0-3) and acetophenone derivative (3) (R_2 represents a hydroxy group or an alkoxy group of 1-10 carbon atoms; m represents an integer of 0-3) are condensed in the presence of an acid catalyst (hydrogen chloride, etc.) or basic catalyst (NaOH, KOH, MeONa, etc.) at 0-100°C, preferably 20-50°C to obtain (4), then, in a solvent such as N,N-dimethylformamide, dimethyl sulfoxide, etc., the (4) is reacted with vinylbenzyl halide (5) (X represents Br, Cl, I) in the presence of a base catalyst (KOH, NaOH, K_2CO_3 , NaH, etc.) at ambient temperature to 200°C for 30 min to 20 h to obtain the chalcone derivatives (1) of the present invention represented by the Chemical formula 2.

[0017]

The chalcone derivatives of the present invention have the characteristic values (λ_{max} , melting point, mass spectra) described later and absorb light in the UV-A region.

[0018]

The chalcone derivatives of the present invention have vinyl group thus are polymerizable, and by emulsion-polymerizing one or more of such derivatives or together with polymerizable monomers

described later UV-absorbing copolymer resins can be obtained; thus they are very useful as UV-absorbing monomers.

[0019]

The vinyl monomers that can be emulsion-polymerized with the chalcone derivatives of the present invention are described below.

[0020]

(1) Carboxy group-containing monovinyl monomers such as acrylic acid, methacrylic acid, crotonic acid, itaconic acid, maleic acid, fumaric acid, etc.

(2) Hydroxy group-containing monovinyl monomers, e.g., 2-hydroxyethyl acrylate, hydroxypropyl acrylate, 2-hydroxyethyl methacrylate, hydroxypropyl methacrylate, hydroxybutyl acrylate, allyl alcohol, methallyl alcohol, etc.

(3) Amide group, N-methylolamide group, alkoxy group-containing monovinyl monomers such as (meth)acrylamide, N-methylolated (meth)acrylamide, etc.

(4) Nitrile group-containing monovinyl monomers such as acrylonitrile, methacrylonitrile, etc.

(5) Nitrogen-containing alkyl group-containing monovinyl monomers such as dimethylaminoethyl acrylate, dimethylaminoethyl methacrylate, etc.

(6) Sulfonic acid or its salt group-containing monovinyl monomers such as vinylsulfonic acid or styrenesulfonic acid or their salts.

(7) (Meth)acrylic acid alkyl esters such as methyl, ethyl, propyl, n-butyl, t-butyl, n-amyl, i-amyl, hexyl, octyl, nonyl, decyl, dodecyl, octadecyl, cyclohexyl, phenyl, benzyl (meth)acrylate, etc.

(8) Monovinyl esters such as vinyl acetate, vinyl propionate, vinyl butyrate, vinyl Versatate, etc.

(9) Monovinyl ethers, such as alkyl vinyl ethers and substituted alkyl vinyl ethers, e.g., methyl vinyl ether, ethyl vinyl ether, n-propyl vinyl ether, isopropyl vinyl ether, n-butyl vinyl ether, isobutyl vinyl ether, t-butyl vinyl ether, n-pentyl vinyl ether, n-hexyl vinyl ether, n-octyl vinyl ether, 2-ethylhexyl vinyl ether, chloromethyl vinyl ether, chloroethyl vinyl ether, benzyl vinyl ether, phenylethyl vinyl ether, etc.; cycloalkyl vinyl ethers, e.g., cyclopentyl vinyl ether, cyclohexyl vinyl ether, methylcyclohexyl vinyl ether, etc.; (per)fluoroalkyl vinyl ethers, e.g., trifluoromethyl vinyl ether, pentafluoroethyl vinyl ether, tetrafluoroethyl vinyl ether, tetrafluoropropyl vinyl ether, heptafluoropropyl vinyl ether, etc.

(10) Other vinyl monomers include vinyl halides such as vinyl chloride, vinylidene chloride, etc.; unsaturated dibasic acid dialkyl esters such as dialkyl esters of maleic acid, fumaric acid, or itaconic acid; styrenes such as styrene, vinyltoluene; monoenes and dienes such as ethylene, butadiene, etc.; silane-containing monovinyl monomers such as vinyltrichlorosilane, vinyltriethoxysilane, etc.; glycidyl group-containing monovinyl monomers such as (methyl)glycidyl (meth)acrylate, etc.

(11) Polyfunctional crosslinking monomers containing two or more polymerizable unsaturated bonds in a molecule, such as ethylene glycol dimethacrylate, 1,3-butylene glycol dimethacrylate, 1,4-butylene glycol dimethacrylate, propylene glycol dimethacrylate, divinylbenzene, trivinylbenzene, diallyl phthalate, ethylene glycol diacrylate, 1,3-butylene glycol diacrylate, etc.

[0021]

Usually, the following emulsifiers and catalysts may be used in the manufacture of UV-absorbing copolymer resins of the present invention.

[0022]

Emulsifiers may be anionic emulsifiers, nonionic emulsifiers, cationic emulsifiers, reactive emulsifiers, acrylic oligomer surfactants, etc. They may be used singly or as mixtures thereof. Nonionic surfactants are polyoxyethylene alkylphenol ethers, polyoxyethylene alkyl ethers, polyoxyethylene fatty acid esters, ethylene oxide-propylene oxide block copolymers, etc. Anionic emulsifiers are alkylbenzenesulfonic acid alkali metal salts, alkyl sulfate alkali metal salts, polyoxyethylene alkylphenol sulfate alkali metal salts, etc.

[0023]

The catalysts may be water-soluble inorganic peroxides and persulfate salts, such as hydrogen peroxide, ammonium persulfate, etc.; organic peroxides such as cumene hydroperoxide, benzoyl peroxide, etc.; azo compounds such as azobisisobutyronitrile, etc.

[0024]

The UV-absorbing copolymer resins can be prepared by the following manner. In a reaction vessel fitted with a stirrer, reflux condenser, thermometer, etc. an emulsifier is dissolved in water, followed by addition and stirring of the above polymerizable monomers, catalysts, and UV-absorbing monomers at 50-100°C for emulsion polymerization. After the polymerization, the fine resin particles formed are filtered out, washed, and dried at ambient temperature or higher to obtain resin powders. For safety, the residual unreacted monomers and solvents may be extracted by supercritical gases.

[0025]

Examples

Next, the present invention is explained with examples. However, the present invention is not limited to such examples.

[0026]

Application Example 1

Synthesis of 3,4,5-trimethoxy-4'-vinylbenzyloxychalcone

In ethanol (83 mL) were dissolved 9.81 g (50.0 mmol) of 3,4,5-trimethoxybenzaldehyde and 6.81 g (50.0 mmol) of 4'-hydroxyacetophenone, followed by gradual dropwise addition of a sodium hydroxide solution (3.41 g of sodium hydroxide dissolved in 10 mL of water) to the resulting solution, stirring at 50°C for 24 h, cooling, neutralizing with addition of 2N hydrochloric acid, adding water, filtering out the crystals, washing the crystals with ethanol, and drying the crystals in vacuo to obtain 12.0 g (yield 76.0%) of 3,4,5-trimethoxy-4'-hydroxychalcone. Next, a solution of 1.00 g (3.18 mmol) of the 3,4,5-trimethoxy-4'-hydroxychalcone in N,N-dimethylformamide (10 mL) was treated with 0.48 g (3.50 mmol) of anhydrous potassium carbonate and 0.48 mL (3.50 mmol) of vinylbenzyl chloride, followed by heating and stirring at 60°C for 24 h, cooling to room temperature, extracting with ethyl acetate, washing with water, drying the organic layer over anhydrous sodium sulfate, concentrating in vacuo, washing the resulting crystals with hexane, and vacuum drying to obtain 1.24 g (yield 91.0%) of 3,4,5-trimethoxy-4'-vinylbenzyloxychalcone as light-yellow crystals. Characteristic values are given in Table I.

[0027]

Table I

| ① 実施例 | ② 名 称 | λ_{max} (nm) | モル吸光 係数 ③ ϵ | 質量スペ クトル ④ M^+ | 融点 ⑤ (°C) |
|----------|---------------------------------------|-------------------------|----------------------------|------------------------|-----------------|
| 1 | 3,4,5-トリメトキシ-4'-ビニルベンジロ キシカルコン ⑥ | 343 | 23,200 | 430 | 112.0 ~117.0 |
| 2 | 4-メトキシ-4'-ビニルベンジロキシカル コン ⑦ | 344 | 30,800 | 370 | (oil) |
| 3 | 4-エトキシ-4'-ビニルベンジロキシカル コン ⑧ | 344 | 30,000 | 384 | (oil) |
| 5 | 3,4-ジメトキシ-4'-ビニルベンジロキシ カルコン ⑨ | 355 | 26,800 | 400 | (oil) |
| 8 | 4-メトキシ-3'-メトキシ-4'-ビニルベン ジロキシカルコン ⑩ | 352 | 29,500 | 400 | (oil) |

Key 1 Application Example
 2 Names
 3 Molar extinction coefficient
 4 Mass spectrum
 5 Melting point
 6 2,3,5-Trimethoxy-4'-vinylbenzyloxychalcone
 7 4-Methoxy-4'-vinylbenzyloxychalcone
 8 4-Ethoxy-4'-vinylbenzyloxychalcone

- 9 3,4-Dimethoxy-4'-vinylbenzyloxychalcone
 10 4-Methoxy-3'-methoxy-4'-vinylbenzyloxychalcone

[0028]

Application Examples 2-10

Using the raw materials shown in Table II, Application Example 1 was repeated to synthesis the compounds of Application Examples 2-10.

[0029]

Table II

| ① 実施例 | ベンズアルデヒド誘導体 ② | アセトフェノン誘導体 ③ | 生成物 ④ |
|-------|------------------------|---------------------------|---|
| 2 | 4-メトキシベンズアルデヒド ⑤ | 4'-ヒドロキシアセトフェノン | 4-メトキシ-4'-ビニルベンジロキシカルコン ⑬ |
| 3 | 4-エトキシベンズアルデヒド ⑥ | " | 4-エトキシ-4'-ビニルベンジロキシカルコン ⑭ |
| 4 | 3-メトキシベンズアルデヒド ⑦ | " | 3-メトキシ-4'-ビニルベンジロキシカルコン ⑮ |
| 5 | 3,4-ジメトキシベンズアルデヒド ⑧ | " | 3,4-ジメトキシ-4'-ビニルベンジロキシカルコン ⑯ |
| 6 | 3,5-ジメトキシベンズアルデヒド ⑨ | " | 3,5-ジメトキシ-4'-ビニルベンジロキシカルコン ⑰ |
| 7 | 4-メトキシベンズアルデヒド ⑤ | 2'-ヒドロキシアセトフェノン ⑫ | 4-メトキシ-2'-ビニルベンジロキシカルコン ⑱ |
| 8 | " | 4'-ヒドロキシ-3'-メトキシアセトフェノン ⑬ | 4-メトキシ-3'-メトキシ-4'-ビニルベンジロキシカルコン ⑲ |
| 9 | 3,4-ジメトキシベンズアルデヒド ⑧ | 2'-ヒドロキシ-4'-メトキシアセトフェノン ⑭ | 3,4-ジメトキシ-4'-メトキシ-2'-ビニルベンジロキシカルコン ⑳ |
| 10 | 3,4,5-トリメトキシベンズアルデヒド ⑩ | 2'-ヒドロキシ-6'-メトキシアセトフェノン ⑮ | 3,4,5-トリメトキシ-6'-メトキシ-2'-ビニルベンジロキシカルコン ㉑ |

| | | |
|-----|----|---|
| Key | 1 | Application Example |
| | 2 | Benzaldehyde derivatives |
| | 3 | Acetophenone derivatives |
| | 4 | Products |
| | 5 | 4-Methoxybenzaldehyde |
| | 6 | 4-Ethoxybenzaldehyde |
| | 7 | 3-Methoxybenzaldehyde |
| | 8 | 3,4-Dimethoxybenzaldehyde |
| | 9 | 3,5-Dimethoxybenzaldehyde |
| | 10 | 3,4,5-Trimethoxybenzaldehyde |
| | 11 | 4'-Hydroxyacetophenone |
| | 12 | 2'-Hydroxyacetophenone |
| | 13 | 4'-Hydroxy-3'-methoxyacetophenone |
| | 14 | 2'-Hydroxy-4'-methoxyacetophenone |
| | 15 | 2'-Hydroxy-6'-methoxyacetophenone |
| | 16 | 4-Methoxy-4'-vinylbenzyloxychalcone |
| | 17 | 4-Ethoxy-4'-vinylbenzyloxychalcone |
| | 18 | 3-Methoxy-4'-vinylbenzyloxychalcone |
| | 19 | 3,4-Dimethoxy-4'-vinylbenzyloxychalcone |
| | 20 | 3,5-Dimethoxy-4'-vinylbenzyloxychalcone |
| | 21 | 4-Methoxy-2'-vinylbenzyloxychalcone |
| | 22 | 4-Methoxy-3'-methoxy-4'-vinylbenzyloxychalcone |
| | 23 | 3,4-Dimethoxy-4'-methoxy-2'-vinylbenzyloxychalcone |
| | 24 | 3,4,5-Trimethoxy-6'-methoxy-2'-vinylbenzyloxychalcone |

[0030]

Among them, as a representative example, the characteristic values with the vinylbenzyloxy group at the 4'-position are given in Table I.

[0031]

Application Example 11

Manufacture of UV-absorbing copolymer resins

In a reaction vessel fitted with a stirrer, reflux condenser, dropping funnel and thermometer 140 g of water and 1.5 g of polyoxyethylene octyl dodecyl ether were stirred, followed by heating the contents to 70°C, adding a mixture of 20 g of 3,4,5-trimethoxy-4'-vinylbenzyloxychalcone as the UV-absorbing monomer, 50 g of methyl methacrylate, 25 g of styrene, 2 g of methacrylic acid, and 3 g of divinyl benzene as the polymerizable monomers, 0.4 g of potassium persulfate, and 13 g of water over a period of about 3 h, then aging for 45 min, cooling, filtering to obtain fine resin particles, washing the particles with water, and vacuum drying to obtain 90 g of resin with average particle diameter 0.27 μ .

[0032]

Application Examples 12-16

Resin particles were obtained by repeating Application Example 1 using UV-absorbing monomers and vinyl monomers shown in Table III.

[0033]

Table III

| ① 実施例 | 紫外線吸収性モノマー ② | 重合性モノマー組成 (グラム) ③ 注1) |
|-------|--|--|
| 12 | 4-メトキシ-4'-ビニルベンジロキシカルコン ④ (20) | MMA/BA/CHVE/MMA 50 25 20 3 |
| 13 | 3,4-ジメトキシ-4'-ビニルベンジロキシカルコン ⑤ (20) | MMA/St/IBVE/MAA/DVB 50 25 15 3 2 |
| 14 | " (20) | MMA/IBMA/HBVE/MAA/EGDM 50 30 20 3 3 |
| 15 | 4-メトキシ-3'-メトキシ-4'-ビニルベンジロキシカルコン ⑥ (15) | MMA/BA/MAA/EGDM 95 10 2 5 |
| 16 | 3,4-ジメトキシ-3'-メトキシ-4'-ビニルベンジロキシカルコン ⑦ (20) | MMA/St/MAA/EGDM 90 20 2 5 |

Note 1) Symbols for the polymerizable monomers

MMA ... methyl methacrylate

BA ... n-butyl acrylate

CHVE ... cyclohexyl vinyl ether

MAA ... methacrylic acid

St styrene

IBVE ... isobutyl vinyl ether

DVB ... divinylbenzene

IBMA ... hydroxybutyl vinyl ether
EGDM ... ethylene glycol dimethyl methacrylate

Key 1 Application Example
2 UV-absorbing monomer
3 Polymerizable monomer composition (in g)
4 4-Methoxy-4'-vinylbenzyloxychalcone
5 3,4-Dimethoxy-4'-vinylbenzyloxychalcone
6 4-Methoxy-3'-methoxy-4'-vinylbenzyloxychalcone
7 3,4-Dimethoxy-3'-methoxy-4'-vinylbenzyloxychalcone

[0034]

Table IV shows the characteristics of the resins obtained in Application Examples 11-16.

[0035]

Table IV

| | ① 実施例 | | | | | |
|----------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 |
| ② 外 観 | ③ 白色微粉末 | | | | | |
| ④ 形 状 | ⑤ 真 球 状 | | | | | |
| ⑥ 平均粒子径 (ミクロン) | 0.27 | 0.25 | 0.26 | 0.27 | 0.22 | 0.24 |
| ⑦ 比 重 | 1.10 | 1.10 | 1.08 | 1.13 | 1.09 | 1.12 |
| ⑧ 熱分解温度 (°C) ¹⁾ | 363 | 350 | 351 | 340 | 348 | 352 |
| ⑨ ポリマー溶解性 ²⁾ | 不溶 ⑩ | 不溶 ⑩ | 不溶 ⑩ | 不溶 ⑩ | 不溶 ⑩ | 不溶 ⑩ |

- 1) Thermal decomposition temperature: by differential thermal analysis in N₂.
- 2) Polymer solubility: 1 g of fine powder washed 3 times with 10 mL of each butyl acetate, toluene, n-butanol, acetone, and n-heptane and visual observation after centrifugal separation of about 1 h.

| | | |
|-----|----|-------------------------------------|
| Key | 1 | Application Example |
| | 2 | Appearances |
| | 3 | Fine white powder |
| | 4 | Shape |
| | 5 | Pearly |
| | 6 | Average particle diameter (μ) |
| | 7 | Specific gravity |
| | 8 | Thermal decomposition temperature |
| | 9 | Polymer solubility |
| | 10 | Insoluble |

[0036]

Effects of the invention

As described above, the present invention provides UV-absorbing monomers and copolymer resins obtained by emulsion polymerization of such monomers and vinyl monomers, which absorb light in the UV-A region effectively.

| (51)IntCl ⁴ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|------------------------|-------|-----------|-----|--------|
| C 0 9 K 3/00 | 1 0 4 | 9049-4H | | |
| C 0 8 F 220/34 | MMR | 7242-4J | | |
| C 0 9 D 5/32 | PRB | 7211-4J | | |
| B A 6 I K 7/00 | | C 9165-4C | | |
| | | J 9165-4C | | |

審査請求 未請求 請求項の数2(全 8 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平4-92243

(71)出願人 000000852

鐘紡株式会社

東京都墨田区墨田五丁目17番4号

(22)出願日 平成4年(1992)3月17日

(71)出願人 000002886

大日本インキ化学工業株式会社

東京都板橋区坂下3丁目35番58号

(72)発明者 奥谷 文子

神奈川県小田原市寿町5丁目3番28号 鐘

紡株式会社化粧品研究所内

(72)発明者 西尾 裕幸

神奈川県小田原市寿町5丁目3番28号 鐘

紡株式会社化粧品研究所内

最終頁に続く

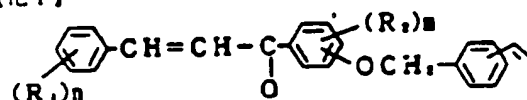
(54)【発明の名称】 紫外線吸収剤

【要約】

【目的】 UV-A領域の光を効果的に吸収しうる紫外線吸収性モノマー及び紫外線吸収性モノマーとビニル単量体との乳化重合によって得られる共重合型樹脂を提供すること。

【構成】 一般式

【化1】

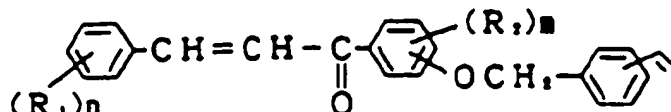


(式中、R₁、R₂は水酸基、炭素数1～10のアルコキシ基を示し、n、mは0～3の整数を示す。)で表わされることを特徴とするカルコン誘導体、及び、カルコン誘導体単独または二種以上あるいは他のビニル単量体と乳化重合して得られることを特徴とする共重合型樹脂

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式

*【化1】



(式中R₁、R₂は水酸基、炭素数1～10のアルコキシ基を示し、n、mは0～3の整数を示す。)で表わされることを特徴とするカルコン誘導体。

【請求項2】 請求項1記載のカルコン誘導体単独または二種以上、あるいは他のビニル単量体と乳化重合して得られることを特徴とする共重合型樹脂。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、塗料、プラスチック、合成繊維等に配合され紫外線吸収能を付与する化合物として、また化粧品において日焼け止め剤として極めて有用なカルコン誘導体及びその共重合型樹脂に関するものである。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】紫外線吸収剤は、塗料、プラスチック、合成繊維等に添加され、太陽光に含まれる紫外線による劣化及び変色を防止し、その被添加材料自体を保護している。また、化粧品においても、皮膚に対して種々の影響を与える紫外線から皮膚を防御する目的で紫外線吸収剤が使用されている。紫外線はその波長の大きさにより280nm未満の短波長紫外線領域(UV-C)、280nm以上320nm未満の中波長紫外線領域(UV-B)、320nm以上400nm未満の長波長紫外線領域(UV-A)に分類される。

【0003】従来の紫外線吸収剤は、紅斑や水泡の形成を引き起こすUV-Bを主として吸収するものであったが、UV-Aが皮膚の黒化を促すことや、シミ、ソバカスの発生や皮膚の老化の一因となっている事が明らかにされ、UV-BだけでなくUV-Aからも皮膚を保護することが望まれている。

【0004】従来より、UV-Aによる障害を予防する為、各種の紫外線吸収剤や無機顔料が利用されている。UV-A吸収剤としては、ジベンゾイルメタン誘導体、ベンゾトリアゾール誘導体、ベンゾフェノン誘導体が、また、無機顔料としては、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化鉄などが挙げられる。

※【0005】しかしながら、紫外線吸収剤は化粧品基剤に対し添加量を増すと、溶解性や使用感に問題を生じたり、皮膚に塗布した場合、そのものの刺激や光エネルギーを吸収した励起状態の紫外線吸収剤が一過性の刺激を皮膚に与えるなど安全性に問題がある。

【0006】一方、後者の無機顔料は、紫外線による変質が少なく、また経皮吸収されないため、皮膚に対する刺激性などについて問題ないが、粒子径が大きいものは可視光線を遮断する領域の粒子径であるため、紫外部での吸収が弱く、しかも、隠蔽力が強すぎて、皮膚に塗布した場合には、白化ないしは着色したりして、その使用量が限定されている。

【0007】その問題を解決するため、微粒子状の酸化チタン等が開発され用いられているが、化粧品に大量に配合すると塗布色が青白くなり、感触が重くなる欠点がある。

【0008】そこで、低分子の紫外線吸収剤を共重合体内に封入あるいは共重合体と結合させる試みがなされている。

【0009】しかしながら、紫外線吸収剤を共重合体内に封入した樹脂の場合は紫外線吸収剤が樹脂内から浸出するおそれがある。また、共重合させた場合でも、高分子化により分散性が悪くなったり、感触を悪化させるといふ問題のために十分に応用できるまでには至っておらず、新たな視点に立った紫外線吸収剤の開発が望まれている。

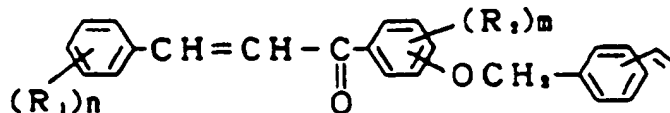
【0010】本発明者らは、かかる実情に鑑み鋭意研究を行った結果、後記特定の化合物が紫外線吸収剤として極めて有用であることを見出し、本発明を完成した。

【0011】即ち、本発明の目的は、UV-A領域の光を効果的に吸収しうる紫外線吸収性モノマー、その紫外線吸収性モノマー単独または二種以上、及びその紫外線吸収性モノマーと他のビニル単量体との乳化重合によって得られる共重合型樹脂を提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】この目的は一般式

【化2】



(式中、R₁、R₂は水酸基、炭素数1～10のアルコキシ基を示す、n、mは0～3の整数を示す。)で表わされることを特徴とするカルコン誘導体、及びそれ自身

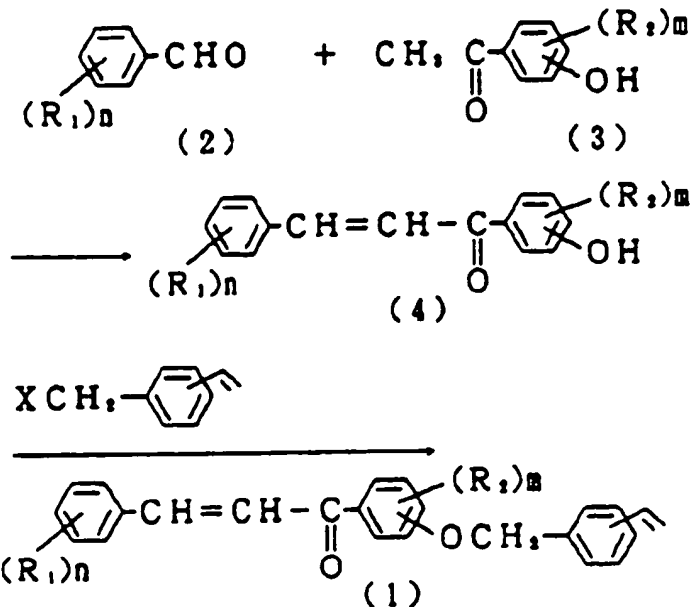
あるいは他のビニル単量体との乳化重合によって得られることを特徴とする共重合型樹脂によって達成される。

【0013】以下、本発明の構成について詳述する。本

3

発明の上述の化2にて表わされるカルコン誘導体中、R及びR₁で示される炭素数が1～10のアルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基、i-ブトキシ基等が挙げられる。

*



【0016】まず、ベンズアルデヒド誘導体(2)(R₁は水酸基、炭素数1～10のアルコキシ基を示し、nは0～3の整数を示す。)とアセトフェノン誘導体

(3)(R₂は水酸基、炭素数1～10のアルコキシ基を示し、mは0～3の整数を示す。)を酸触媒(塩化水素等)あるいは塩基触媒(NaOH、KOH、MeONa等)存在下0℃～100℃、好ましくは20～50℃で縮合させて(4)を得た後、次いで(4)をN、N-ジメチルホルムアルデヒド、ジメチルスルホキシド等の溶液中塩基触媒(KOH、NaOH、K₂CO₃、NaH等)の存在下、ハロゲン化ビニルベンジル(5)(XはBr、Cl、Iを表わす)と室温～200℃で30分～20時間反応させることにより、化2で表わされる本発明のカルコン誘導体(1)が得られる。

【0017】本発明のカルコン誘導体は後記表1の如き特性値(λ_{max}、融点、質量スペクトル)を有し、UV-A領域の光を吸収する。

【0018】また、本発明のカルコン誘導体はビニル基を有するので重合性を持ち、それ自身の単独または二種以上を用いて、あるいは後述する重合性モノマーと共に乳化重合させることにより、紫外線吸収性共重合型樹脂を得ることができるので、紫外線吸収性モノマーとして極めて有用である。

【0019】本発明のカルコン誘導体と乳化重合可能なビニル単量体としては、本発明のカルコン誘導体自身及び下記の如きモノマーの単独もしくは任意の混合物が用いられる。

【0020】(1)カルボキシル基含有モノビニル単量

*【0014】本発明の化2で表わされるカルコン誘導体は、例えば次の方法により製造することができる。

【0015】

【化3】

体としては、たとえばアクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸またはフマル酸などが挙げられる。

(2)ヒドロキシル基含有モノビニル単量体としては、たとえば2-ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、ヒドロキシブチルアクリレート、アリルアルコールまたはメタアリルアルコールなどが挙げられる。

(3)アミド基またはそのN-メチロール基またはそのアルコキシ基含有モノビニル単量体としては、たとえば(メタ)アクリル酸アミドまたはN-メチロール化(メタ)アクリル酸アミドなどが挙げられる。

(4)ニトリル基含有モノビニル単量体としては、たとえばアクリロニトリルまたはメタクリロニトリルなどが挙げられる。

(5)含窒素アルキル基含有モノビニル単量体としては、たとえばジメチルアミノエチルアクリレート、シメチルアミノエチルメタクリレートなどが挙げられる。

(6)スルホン酸基ないしはその塩基含有モノビニル単量体としては、たとえばビニルスルホン酸またはスチレンスルホン酸、あるいはそれらの塩などが挙げられる。

(7)(メタ)アクリル酸アルキルエステルとしては、たとえばメチルー、エチルー、プロピルー、n-ブチルー、i-ブチルー、n-アミルー、i-アミルー、n-ヘキシルー、オクチルー、ノニルー、デシルー、ドデシルー、オクタデシルー、シクロヘキシルー、フェニルーもしくはベンジル(メタ)アクリレートなどが挙げられ

る。

(8) モノビニルエステルとしては、たとえば酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ビニルブチラート、パーサティック酸ビニル等が挙げられる。

(9) モノビニルエーテルとしては、たとえば、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、*n*-プロピルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、*n*-ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、1-ブチルビニルエーテル、*n*-ペンチルビニルエーテル、*n*-ヘキシルビニルエーテル、*n*-オクチルビニルエーテル、2-エチルヘキシルビニルエーテル、クココメチルビニルエーテル、クココエチルビニルエーテル、ベンジルビニルエーテルまたはフェニルエチルビニルエーテルの如きアルキルビニルエーテルもしくは置換アルキルビニルエーテル類；シクロペンチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテルまたはメチルシクロヘキシルビニルエーテルの如きシクロアルキルビニルエーテル類；あるいはトリフルオロメチルビニルエーテル、ペンタフルオロエチルビニルエーテル、テトラフルオロエチルビニルエーテル、テトラフルオロプロピルビニルエーテル、ヘプタフルオロプロピルビニルエーテルの如き

(パー)フルオロアルキルビニルエーテル類などが挙げられる。

(10) 他のモノビニル単量体としては、たとえば塩化ビニルもしくは塩化ビニリデンの如きハロゲン化ビニル類；またはマレイン酸-、フマル酸-もしくはイタコン酸のジアルキルエステルの如き不飽和二塩基酸ジアルキルエステル類；スチレンもしくはビニルトルエンの如きスチレン類；エチレンやブタジエンの如きモノエン類やジエン類；ビニルトリクロコシラン、ビニルトリエトキシシランの如きシラン基含有モノビニル単量体；あるいは(メチル)グリシジル(メタ)アクリレートの如きグリシジル基含有モノビニル単量体が挙げられる。

(11) 多官能性架橋性単量体としては、たとえば、分子中に重合性不飽和結合を2個以上有するものであり、エチレングリコールジメタクリレート、1,3-ブチレングリコールジメタクリレート、1,4-ブチレングリコールジメタクリレート、プロピレングリコールジメタクリレート、ジビニルベンゼン、トリビニルベンゼン、ジアリルフタレート、エチレングリコールジアクリレート、1,3-ブチレングリコールジアクリレートなどが挙げられる。

【0021】本発明の紫外線吸収性共重合型樹脂を製造する場合には、通常、下記の如き乳化剤及び触媒が用いられる。

【0022】乳化剤としては、アニオン型乳化剤、非アニオン型乳化剤またはカチオン型乳化剤をはじめ反応性乳化剤やアクリルオリゴマーなど界面活性能を有する物質が挙げられ、これらは1種もしくは2種以上併用することができる。非イオン型活性剤としては、ポリオキシエ

チレンアルキルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレン高級脂肪酸エステルまたはエチレンオキサイド-プロピレンオキサイドブロック共重合体などが用いられ、また、アニオン型乳化剤としては、アルキルベンゼンスルホン酸アルカリ金属塩、アルキルサルフェートアルカリ金属塩、またはポリオキシエチレンアルキルフェノールサルフェートアルカリ金属塩などが用いられる。

【0023】触媒としては、過酸化水素や過硫酸アンモニウムの如き水溶性無機過酸化物もしくは過硫酸塩、クメンハイドロパーオキサイドやベンゾイルパーオキサイドの如きの有機過酸化物、あるいはアゾビスイソブチロニトリルの如きアゾ化合物等を用いることが可能である。

【0024】紫外線吸収性共重合型樹脂は次の方法により得ることができる。攪拌機、遠流冷却器、温度計等を備えた反応容器内で、水に乳化剤を溶かしたものに、上述の重合性モノマー、触媒、紫外線吸収性モノマーを加え50~100℃程度に加熱しながら攪拌して、乳化重合する。重合終了後、得られた樹脂微粒子をろ取し、洗浄を行った後、常温あるいは加熱して乾燥させることにより樹脂粉末が得られる。また、実用に供する際の安全性を一層高めるために樹脂粉末中に残留している未反応モノマーを溶媒や超臨界ガスにより抽出したりすることも可能である。

【0025】

【実施例】次に実施例を挙げて本発明をさらに説明するが、本発明は、これらによって限定されるものではない。

【0026】実施例1

3,4,5-トリメトキシ-4'-ビニルベンジロキシカルコンの合成

3,4,5-トリメトキシベンズアルデヒド9.81グラム(50.0ミリモル)と4'-ヒドロキシアセトフェノン6.81グラム(50.0ミリモル)をエタノール(83ミリリットル)に溶かし、この溶液に水酸化ナトリウム溶液(水酸化ナトリウム3.41グラムを水10ミリリットルに溶かしたもの)を徐々に滴下した。滴下終了後、50℃で24時間攪拌した。冷却後、反応溶液に2N塩酸を加え中和し、更に水を加え析出した結晶をろ取した。得られた結晶をエタノールで洗浄後、減圧乾燥して3,4,5-トリメトキシ-4'-ヒドロキシカルコン12.0グラム(収率76.0%)を得た。次いで3,4,5-トリメトキシ-4'-ヒドロキシカルコン1.00グラム(3.18ミリモル)のN,N-ジメチルホルムアミド(10ミリリットル)溶液に無水炭酸カリウム0.48グラム(3.50ミリモル)とビニルベンジルクロライド0.48ミリリットル(3.50ミリモル)を加え、60℃に加熱し、2時間攪拌した。反応混合物を室温にもどし、酢酸エチルで抽出し、水で

洗浄した。有機層を無水硫酸ナトリウムにて乾燥後、減圧濃縮すると結晶が析出した。この結晶をヘキサンで洗浄し、減圧乾燥して3, 4, 5-トリメトキシ-4'-ビニルベンジロキシカルコン1. 2. 4グラム(収率9

* 1. 0%) を淡黄色結晶として得た。この特性値を表1に示す。

【0027】

【表1】

| 実施例 | 名 称 | λ_{max} (nm) | モル吸光 係数 ϵ | 質量スベ クトル M^* | 融点 ($^{\circ}C$) |
|-----|---------------------------------|-------------------------|--------------------------|----------------------|-----------------------|
| 1 | 3, 4, 5-トリメトキシ-4'-ビニルベンジロキシカルコン | 343 | 23, 200 | 430 | 112.0 ~117.0 |
| 2 | 4-メトキシ-4'-ビニルベンジロキシカルコン | 344 | 30, 800 | 370 | (oil) |
| 3 | 4-エトキシ-4'-ビニルベンジロキシカルコン | 344 | 30, 000 | 384 | (oil) |
| 5 | 3, 4-ジメトキシ-4'-ビニルベンジロキシカルコン | 355 | 26, 800 | 400 | (oil) |
| 8 | 4-メトキシ-3'-メトキシ-4'-ビニルベンジロキシカルコン | 352 | 29, 500 | 400 | (oil) |

【0028】実施例2~10

表2に示されるような原料を用い、実施例1と同様の方法で実施例2~10の化合物を合成した。

【0029】

【表2】

| 実施例 | ベンズアルデヒド誘導体 | アセトフェノン誘導体 | 生成物 |
|-----|----------------------|-------------------------|---------------------------------------|
| 2 | 4-メトキシベンズアルデヒド | 4'-ヒドロキシアセトフェノン | 4-メトキシ-4'-ビニルベンジロキシカルコン |
| 3 | 4-エトキシベンズアルデヒド | " | 4-エトキシ-4'-ビニルベンジロキシカルコン |
| 4 | 3-メトキシベンズアルデヒド | " | 3-メトキシ-4'-ビニルベンジロキシカルコン |
| 5 | 3,4-ジメトキシベンズアルデヒド | " | 3,4-ジメトキシ-4'-ビニルベンジロキシカルコン |
| 6 | 3,5-ジメトキシベンズアルデヒド | " | 3,5-ジメトキシ-4'-ビニルベンジロキシカルコン |
| 7 | 4-メトキシベンズアルデヒド | 2'-ヒドロキシアセトフェノン | 4-メトキシ-2'-ビニルベンジロキシカルコン |
| 8 | " | 4'-ヒドロキシ-3'-メトキシアセトフェノン | 4-メトキシ-3'-メトキシ-4'-ビニルベンジロキシカルコン |
| 9 | 3,4-ジメトキシベンズアルデヒド | 2'-ヒドロキシ-4'-メトキシアセトフェノン | 3,4-ジメトキシ-4'-メトキシ-2'-ビニルベンジロキシカルコン |
| 10 | 3,4,5-トリメトキシベンズアルデヒド | 2'-ヒドロキシ-6'-メトキシアセトフェノン | 3,4,5-トリメトキシ-6'-メトキシ-2'-ビニルベンジロキシカルコン |

【0030】これらのうち代表例として4'位にビニルベンジロキシ基の入ったものについて特性値を表1に示す。

【0031】実施例11

紫外線吸収性共重合型樹脂の製造方法

攪拌機、還流冷却器、滴下漏斗および温度計を備えた反応容器に水140グラム、ホリオキシエチレンオクタルドデシルエーテル1.5グラムを仕込んで攪拌した。次いで、反応容器の内温を70℃に保ち、紫外線吸収性モノマーとして3,4,5-トリメトキシ-4'-ビニル

ベンジロキシカルコン20グラム、重合性モノマーとしてメチルメタクリレート50グラム、スチレン25グラム、メタクリル酸2グラム、ジビニルベンゼン3グラムの混合物と過硫酸カリウム0.4グラムおよび水13グラムの混合物とをそれぞれ約3時間かけて加えて反応させ、さらに熟成を45分間行った。しかるのち冷却して懸濁液をろ過して樹脂微粒子をろ取し、微粒子を水洗した後、減圧乾燥を行い樹脂約90グラムを得た。平均粒子径は0.27ミクロンであった。

50 【0032】実施例12～16

使用する紫外線吸収性モノマー、およびそれらと乳化重合させるビニル単量体として、表3に示すものを用いる
 以外は、実施例11とまったく同様にして樹脂微粒子を*

*得た。

【0033】

【表3】

| 実施例 | 紫外線吸収性モノマー | 重合性モノマー組成 (グラム) | 注1) |
|-----|------------------------------------|--|-----|
| 12 | 4-メトキシ-4'-ビニルベンジロキシカルコン | MMA/BA/CHVE/MMA 50 25 20 3 | |
| 13 | 3,4-ジメトキシ-4'-ビニルベンジロキシカルコン | MMA/St/IBVE/MAA/DVB 50 25 15 3 2 | |
| 14 | " | MMA/IBMA/HBVE/MAA/EGDM 50 30 20 3 3 | |
| 15 | 4-メトキシ-3'-メトキシ-4'-ビニルベンジロキシカルコン | MMA/BA/MAA/EGDM 95 10 2 5 | |
| 16 | 3,4-ジメトキシ-3'-メトキシ-4'-ビニルベンジロキシカルコン | MMA/St/MAA/EGDM 90 20 2 5 | |

注1) 重合性モノマーの略称

MMA...メチルメタクリレート
 BA...n-ブチルアクリレート
 CHVE...シクロヘキシルビニルエーテル
 MAA...メタクリル酸
 St...スチレン

IRVE...イソブチルビニルエーテル
 DVB...ジビニルベンゼン
 IBMA...イソブチルメタクリレート
 HBVE...ヒドロキシブチルビニルエーテル
 EGDM...エチレングリコールジメタクリレート

【0034】実施例11~16で得られた樹脂の特性を表4に示す。

【0035】

【表4】

13

14

| | 実施例 | | | | | |
|--------------------------|-------|------|------|------|------|------|
| | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 |
| 外 観 | 白色微粉末 | | | | | |
| 形 状 | 真 球 状 | | | | | |
| 平均粒子径 (ミクロン) | 0.27 | 0.25 | 0.26 | 0.27 | 0.22 | 0.24 |
| 比 重 | 1.10 | 1.10 | 1.08 | 1.13 | 1.09 | 1.12 |
| 熱分解温度 (°C) ¹⁾ | 363 | 350 | 351 | 340 | 348 | 352 |
| ポリマー溶解性 ²⁾ | 不溶 | 不溶 | 不溶 | 不溶 | 不溶 | 不溶 |

1) 熱分解温度: N₂ 中の示差熱分析より得た。

2) ポリマー溶解性: 微粉末 1 g を酢酸ブチル, トルエン, n-ブタノール,

アセトン, n-ヘプタンの各種溶剤 10 ml で 3 回洗浄

(遠心分離約 1 時間) 後、目視で判定

【0036】

【発明の効果】以上記載の如く、本発明はUV-A領域の光を効果的に吸収しうる紫外線吸収性モノマー及びビ

ニル単量体との乳化重合によって得られる共重合性樹脂を提供することは明らかである。

フロントページの続き

特 許 公 報

A 61 K 27/00
27/45

識別記号 庁内整理番号
W 313-4C
313-4C

F 1

技術表示箇所

発明者 桑村 慎一

奈良県北葛城郡広陵町馬見中 1-4-2
106

発明者 出口 義信

大阪府高石市千代田 2-3-2 101